(19)日本国特許庁（JP）　(12) 公開特許公報（A）　(11)特許出願公開番号

特開2003－41331

(P2003－41331A)

(43)公開日 平成15年2月13日(2003.2.13)

| (51)Int.Cl.[7] | 識別記号 | FI | テーマコード*(参考) |
|---|---|---|---|
| C22C 1/02 | 503 | C22C 1/02 | 503L |
| B22D 1/00 | | B22D 1/00 | F |
| 21/04 | | 21/04 | B |
| // B22D 27/20 | | 27/20 | B |
| C22C 23/02 | | C22C 23/02 | |

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001－230142(P2001－230142)

(22)出願日 平成13年7月30日(2001.7.30)

(71)出願人 500104428
茂木 徹一
千葉県船橋市二和東6－41－25－105

(71)出願人 500104473
宮崎 喜一
群馬県佐波郡玉村町上之手2272－7

(71)出願人 500104521
手塚 善智
東京都八王子市諏訪町83－7

(74)代理人 100082669
弁理士 福田 賢三 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 マグネシウム合金鋳造品の結晶粒微細化方法

(57)【要約】

【課題】 ダイオキシンを発生することなく結晶組織を微細にすることにより機械的性質を改善することができるマグネシウム合金鋳造品の結晶粒微細化方法を提案する。

【解決手段】 アルミニウム（Al）及びマンガン（Mn）を含有するマグネシウム合金融液中に、純カーボン（C）粉末を添加するか、炭素（C）源と共に五酸化ニオブ（$Nb_2O_5$）又は五酸化二バナジウム（$V_2O_5$）を添加することにより、鋳造組織の結晶粒を微細化する。

【特許請求の範囲】

【請求項１】　アルミニウム（Ａｌ）及びマンガン（Ｍｎ）を含有するマグネシウム合金融液中に、純カーボン（Ｃ）粉末を添加することにより、鋳造組織の結晶粒を微細化することを特徴とするマグネシウム合金鋳造品の結晶粒微細化方法。

【請求項２】　アルミニウム（Ａｌ）及びマンガン（Ｍｎ）を含有するマグネシウム合金融液中に、炭素（Ｃ）源と共に五酸化ニオブ（$Nb_2O_5$）又は五酸化二バナジウム（$V_2O_5$）を添加することにより、鋳造組織の結晶粒を微細化することを特徴とするマグネシウム合金鋳造品の結晶粒微細化方法。

【請求項３】　融液量に対する五酸化ニオブ（$Nb_2O_5$）又は五酸化二バナジウム（$V_2O_5$）の添加量は０．１～３％であり、添加温度は９９３～１０７３Ｋであることを特徴とする請求項２に記載のマグネシウム合金鋳造品の結晶粒微細化方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、ダイオキシンを発生することなく結晶組織を微細にすることにより機械的性質を改善することができるマグネシウム合金鋳造品の結晶粒微細化方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】アルミニウム（Al）を含有するマグネシウム合金、例えばＡＺ系の結晶粒微細化方法として、微細化剤の添加を必要としない方法と必要とする方法とが知られている。前者は、合金融液（溶湯）を融点以上１５０～２５０℃程度（１１２３～１１７３Ｋ）まで過熱し、５～１５分（０．３～０．９ks）程度保持した後に鋳造温度まで急冷する過熱処理法であり、この処理法における微細化機構は、Al-Mn-(Fe)化合物による異質核生成であると言われている。しかし、この方法は、処理温度が高いため、エネルギーコストがかかり、溶湯の酸化防止、溶湯鍋の保守点検作業にも費用がかさみ、経済性や安全性確保にも問題が多かった。後者には、溶湯に炭素（Ｃ）を含む化合物を７５０℃（１０２３Ｋ）前後で添加する炭素添加法があり、この方法における微細化機構は、化合物中のＣと溶湯中のAlとが反応したアルミニウム炭化物（$Al_4C_3$）による異質核生成であると言われている。しかし、工業的には微細化剤として$C_2Cl_6$が添加されていたが、ダイオキシン（2,3,7,8-テトラクロロジベンゾp-ダイオキシン$Cl_2(C_6H_2)O_2(C_6H_2)Cl_2$）類が発生するため、現在は使用が禁止されている。またこれら以外にも第二塩化鉄法（Elfinal法）があり、塩化鉄（$FeCl_3$）を７６０℃（１０５３Ｋ）前後にて添加し、３０～６０分（１．８～３．６ks）保持する方法であり、Al-Mn-Fe化合物が異質核となり、結晶粒微細化が起こると言われており、Mnが一定値以上含まれていないと顕著に微細化しないと報告されている。しかし、この方法はＦｅとMgの局部電池作用により耐食性が損なわれるので現在は行われていない。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】前述のように微細化剤の添加による微細化処理は、過熱処理に比べて処理温度が低く、大量溶解に適した処理であるという利点がある。そこで、ダイオキシンが発生する微細化剤$C_2Cl_6$に代わる代用の微細化剤が希求されていた。さらに、前記の第二塩化鉄法による微細化においては、Ｆｅでは耐食性を損なうので、これに代わる他の元素を添加することにより、耐食性を損なうことがなく、Al-Mn化合物の構造を変化させ、Mgの核生成物質として作用させて微細化を図ることを目的とする。

【０００４】

【課題を解決するために手段】本発明は前記に鑑み提案されたものであって、第１の発明としてアルミニウム（Al）及びマンガン（Mn）を含有するマグネシウム合金融液中に、純カーボン（Ｃ）粉末を添加することにより、結晶粒を微細化することを特徴とするマグネシウム合金鋳造品の結晶粒微細化方法に関するものである。

【０００５】また、本発明は、第２の発明としてアルミニウム（Al）及びマンガン（Mn）を含有するマグネシウム合金融液中に、炭素（Ｃ）源と共に五酸化ニオブ（$Nb_2O_5$）又は五酸化二バナジウム（$V_2O_5$）を添加することにより、結晶粒を微細化することを特徴とするマグネシウム合金鋳造品の結晶粒微細化方法をも提案するものである。

【０００６】

【発明の実施の形態】前記本発明の第１の発明及び第２の発明に用いるAl及びMnを含有するマグネシウム合金は、特にその組成について限定するものではないが、以下の説明においては、その組成中にAlを含有し、不純物としてMnを含み、例えば砂型鋳物にも用いられるＡＺ９１合金を用いる。

【０００７】また、前記第１の発明に用いる純カーボン粉末は、後述する実施例（図１）では超高純度アルゴン（Ar）ガスキャリアーを伴った５μm以下のグラファイトを用いたが、特にこれらに限定するものではない。例えばキャリアーガスはヘリウム（He）ガスでも良いし、粒径は小さいほど良い。また、活性炭（単独）でも良い。

【０００８】また、純カーボン粉末の添加温度は１０５３Ｋ以上の高温ほど短時間で微細化が達成されるが、溶湯が発火する虞があるので、１０２３Ｋ程度が好ましい。

【０００９】前記第２の発明に用いる炭素源としては、$Nb_2O_5$又は$V_2O_5$の併用を前提とするので、前記純カーボン粉末を用いる必要はなく、炭酸（$CO_2$）ガス等の気体でも良いし、活性炭等の固体でも良く、適宜形態の炭素源を用いることができる。

【００１０】また、前記第２の発明に用いる$Nb_2O_5$又は$V_2O_5$は、粉末でも良く、塊状（タブレット、ペレットなど）に成形したものでも良い。前記炭素源として活性炭等を用いる場合には、混合して塊状に成形して添加しても良い。これら$Nb_2O_5$又は$V_2O_5$の溶湯（合金融液）量に対する添加量は、０．１～３％が好ましい。０．１％未満では十分な結晶粒の微細化効果が認められい。即ち炭酸（$CO_2$）ガス単独や活性炭単独の方が十分な微細化効果が得られる。また３％を超える添加量ではそれ以上の結晶粒微細化効果は認めらず、不純物含有量が増加するので得られる鋳造体の機械的特性などが低下する。尚、未処理の粒径レベルは約１４０～２００μm程度であり、これを微細化できれば微細化の効果は認められることになるが、合金の結晶組織は微細なほど望ましいので、より高い微細化効果を得るための条件設定として１００μm以下を目標とした。また、この１００μm以下の微細化が認められたものには、結晶粒内に球状化したMn化合物が散在していることが見出され、機械的性質の向上が期待される。

【００１１】また、$Nb_2O_5$又は$V_2O_5$の添加温度は９９３～１０７３Kが好ましく、より好ましくは１０３３～１０７３Kである。相対的に添加温度が高い方が結晶粒の微細化効果は大きく、９９３Kより低い温度では十分な結晶粒の微細化効果が認められず、また１０７３Kより高い温度ではそれ以上の結晶粒微細化効果は認められず、むしろエネルギーコストの増大等の問題を生ずる。特に添加温度が１０７３Kでは$Nb_2O_5$又は$V_2O_5$の添加量にかかわらず、即ち最低限（０．１％）でも高い微細化効果が得られることが見出された。

【００１２】

【実施例】実施例１〔純カーボン粉末を添加する方法〕

１－１）坩堝の作製

Niを含有しないFe-Cr系のSUS４３０ステンレス鋼（Fe-18%Cr）を用い、この板を円筒形に曲げてガス溶接により坩堝を作製した。さらに耐高温酸化性を向上させるため純Al浴により浸漬メッキを施し、その後過熱拡散により坩堝表面にMgと濡れの少ない$FeAl_3$層を形成させた。また、坩堝を含む全ての鋳造器具には特級試薬の酸化マグネシウムを塗り、合金溶解の際の不純物の混入を防いだ。

【００１３】１－２）試験方法

実験には市販材のＡＺ９１Ｅマグネシウム合金を用いた。この組成を表１に示す。

【表１】

ＡＺ９１Ｅマグネシウム合金の化学成分

(mass%)

| Al | Zn | Mn | Si | Cu | Ni | Fe | Mg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 9.01 | 0.82 | 0.22 | 0.01 | 0.001 | 0.0002 | 0.0017 | Bal |

実験装置は図１に示すように超高純度Ar（アルゴン）ガスボンベから供給される超高純度Arガスを炭素粉末飛散ユニットに導入し、５μm炭素粉末（グラファイト）を溶湯内に吹き込む方式で行った。尚、炭素粉末飛散ユニットでは、タンク底部に５μm炭素粉末を入れ、間欠的に超高純度Arガスを吹き込んでタンク内に飛散させた５μm炭素粉末を２００メッシュ金網を通して溶湯内に導入するようにした。インゴット表面の不純物を除去するために硝酸で酸洗いを行い、７００gの合金を坩堝に入れ、電気炉を用いて溶解を行った。

試験Ａ；合金溶解後、添加温度９７３，９９３，１０１３，１０２３，１０５３及び１０７３Kにて、５μm炭素粉末を０.６ks添加した。比較のために未処理のもの（未処理材）、Arガスのみのものも作製し、鋳造を行い、光学顕微鏡にて鋳造組織の平均結晶粒径の測定を行った。

試験Ｂ；添加温度１０２３Kにて、５μm炭素粉末の添加時間を０.３，０.６，０.９，１.２，１.５，１.８ksに変化させて同様に測定を行った。

試験Ｃ；添加温度１０５３及び１０７３Kにて、５μm炭素粉末の添加時間を０.３，０.６，０.９ksに変化させて同様に測定を行った。

【００１４】１－３）試験結果

試験Ａの結果；５μm炭素粉末の添加時間が０.６ksである場合の、添加温度と鋳造組織の平均結晶粒径との関係を図２に示した。また、その光学顕微鏡による鋳造組織を図３に示した。図２より明らかなように未処理材の平均結晶粒径は１３８μm程度であり、添加温度１０００K程度以上であれば微細化効果が認められた。特に１０２３K以上の添加温度、さらには１０５３K以上の添加温度で著しい微細化効果が得られた。

試験Ｂの結果；５μm炭素粉末の添加温度が１０２３Kである場合の添加時間を変化させた場合の光学顕微鏡による鋳造組織を図４に示した。図４より明らかなように添加時間０.６ks以上であれば微細化効果が認められ、特に０.９ks以上で著しい微細化効果が得られた。

試験Ｃの結果；５μm炭素粉末の添加温度が１０５３及び１０７３Kである場合の添加時間を変化させた場合の光学顕微鏡による鋳造組織を図５に示した。図５より明らかなように添加時間０.３ksでも十分な微細化効果が認められ、特に０.６ks以上が好ましかった。

【００１５】実施例２〔炭素源及び$Nb_2O_5$を添加する方法〕

２－１）坩堝及びホスホライザの作製

前記１－１）と同様に坩堝を作製した。また同じ材料により、燃焼防止用の蓋と$Nb_2O_5$を添加するためのホスホライザも作製した。

【００１６】２－２）試験方法

前記１－２）と同様のＡＺ９１Ｅマグネシウム合金を用い、図６の実験装置を用い、図７に示す手順にて試験を行った。

試験Ｄ；まず始めに、$Nb_2O_5$が効果的に微細化に作用する温度を調べるために添加量を一定（０．５mass%）にして添加を行った。合金溶解後、添加温度９９３，１０１３，１０３３，１０５５及び１０７３Ｋにてタブレットにした$Nb_2O_5$をホスホライザで溶湯量に対して０．５mass%（以下、％と記す）添加し、反応終了後、炉外にて大気放冷し、９７３Ｋにてφ２０mm、高さ１００mmの丸棒金型（室温）に注湯した。注湯の際には$CO_2$＋$SF_6$混合ガスを溶湯及び鋳型に吹き付け、$CO_2$を炭素源とすると共に溶湯の燃焼を防いだ。比較のために未処理のもの（未処理材）も作製し、鋳造を行い、光学顕微鏡にて鋳造組織の平均結晶粒径の測定を行った。

試験Ｅ；次に上述の実験において結晶粒の微細化効果が認められた$Nb_2O_5$添加温度（１０３３，１０５３及び１０７３Ｋ）について、$Nb_2O_5$添加量を０．１，０．２，０．５及び１％と変化させ、上記と同様に鋳造した。また、組織観察のために急冷により生じた共晶を固溶させるために、６７３Ｋ，１４．４ksにて溶体化処理を行った。得られた試料の組織観察には、光学顕微鏡を用い、切片法にて平均結晶粒径の測定を行った。

【００１７】２－３）試験結果

試験Ｄの結果；図８は鋳造組織の平均結晶粒径に及ぼす$Nb_2O_5$の添加温度の関係を示したものである。また、その光学顕微鏡による鋳造組織を図９に示した。未処理材の平均結晶粒径は約１９２μｍであり、これに比べて図８より明らかなように何れも微細化していたが、特に１０３３，１０５５及び１０７３Ｋにおいて平均結晶粒径が１００μｍ以下となり、顕著な微細化効果が認められた。即ち添加温度が高温になるに従い、結晶粒径が細かくなる傾向が見られ、添加された$Nb_2O_5$が高温であるほど還元反応が進み、高い微細化効果が得られた。

試験Ｅの結果；図１０は特に高い微細化効果が見られた添加温度１０３３，１０５３及び１０７３Ｋについて$Nb_2O_5$添加量を変化させた際の鋳造組織の変化、即ち鋳造組織の平均結晶粒径に及ぼす$Nb_2O_5$添加量と添加温度との関係を示したものである。また、その光学顕微鏡による鋳造組織を図１１及び図１２に示した。図１０より明らかなように１０３３及び１０７３Ｋでは、$Nb_2O_5$添加量に関係なく平均して微細化している傾向が見られ、またMn化合物の球状化が顕著に観察された。特に１０７３Ｋでは非常に細かい粒径（約６０μm）が得られた。しかし、１０５３Ｋについては添加量の増加に伴い結晶粒が細かくなる傾向が見られた。

【００１８】以上本発明を実施例に基づいて説明したが、本発明は前記実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載の構成を変更しない限りどのようにでも実施することが可能である。

【００１９】

【発明の効果】以上説明したように本発明のマグネシウム合金鋳造品の結晶粒微細化方法は、ダイオキシンを発生することなく結晶組織を微細にすることにより機械的性質を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】実施例１で使用した実験装置を示す模式図である。

【図２】実施例１における５μｍ炭素粉末の添加温度と鋳造組織の平均結晶粒径との関係を示すグラフである。

【図３】実施例１における５μｍ炭素粉末の添加温度を変化させた場合の鋳造組織を示す光学顕微鏡写真の複写である。

【図４】実施例１における５μｍ炭素粉末の添加温度を１０２３Ｋとし、添加時間を変化させた場合の鋳造組織を示す光学顕微鏡写真の複写である。

【図５】実施例１における５μｍ炭素粉末の添加温度を１０５３及び１０７３Ｋとし、添加時間を変化させた場合の鋳造組織を示す光学顕微鏡写真の複写である。

【図６】実施例２で使用した実験装置を示す模式図である。

【図７】実施例２の実験手順を示すフローである。

【図８】実施例２における鋳造組織の平均結晶粒径に及ぼす$Nb_2O_5$の添加温度の関係を示すグラフである。

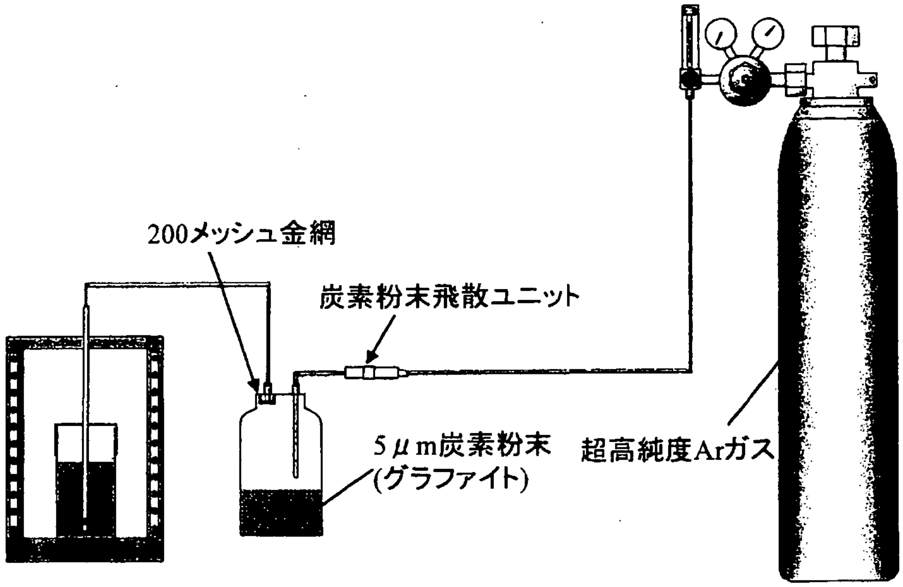
【図９】実施例２における$Nb_2O_5$の添加温度を変化させた場合の鋳造組織を示す光学顕微鏡写真の複写である。

【図１０】実施例２における$Nb_2O_5$の添加温度１０３３，１０５３及び１０７３Ｋにおける鋳造組織の平均結晶粒径に及ぼす$Nb_2O_5$添加量と添加温度の影響を示すグラフである。

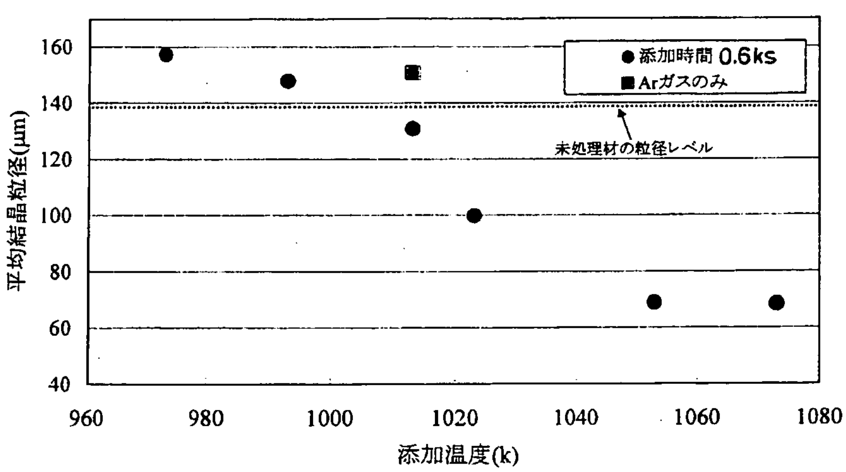
【図１１】実施例２における$Nb_2O_5$の添加温度を１０３３及び１０５３Ｋとし、添加量を変化させた場合の鋳造組織を示す光学顕微鏡写真の複写である。

【図１２】実施例２における$Nb_2O_5$の添加温度を１０７３Ｋとし、添加量を変化させた場合の鋳造組織を示す光学顕微鏡写真の複写である。

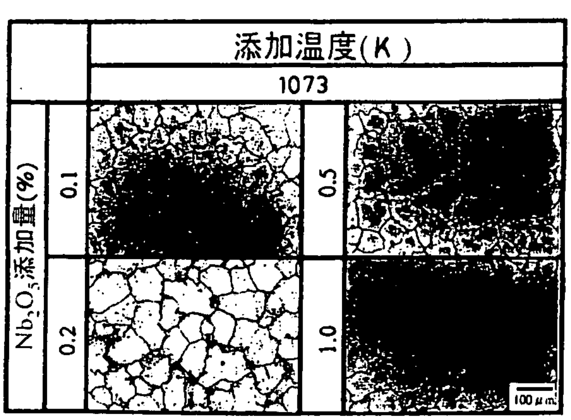
【図１】


200メッシュ金網
炭素粉末飛散ユニット
5μm炭素粉末
(グラファイト)
超高純度Arガス

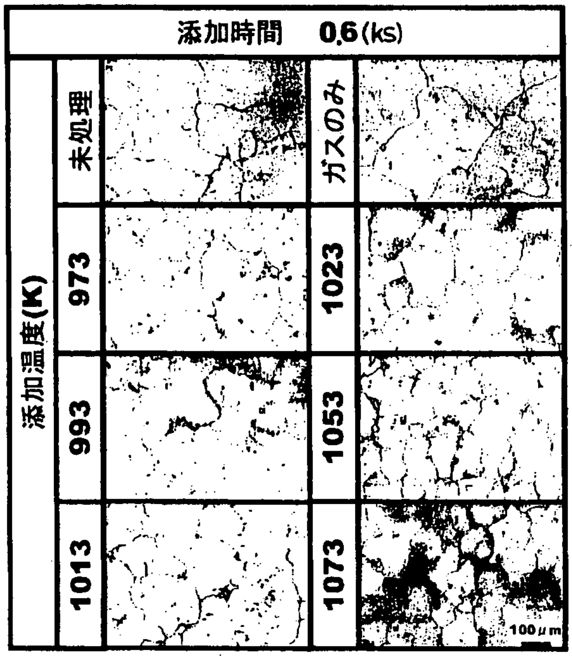
【図２】


●添加時間 0.6ks
■Arガスのみ
未処理材の粒径レベル
平均結晶粒径(μm)
添加温度(k)
160
140
120
100
80
60
40
960
980
1000
1020
1040
1060
1080

【図１２】

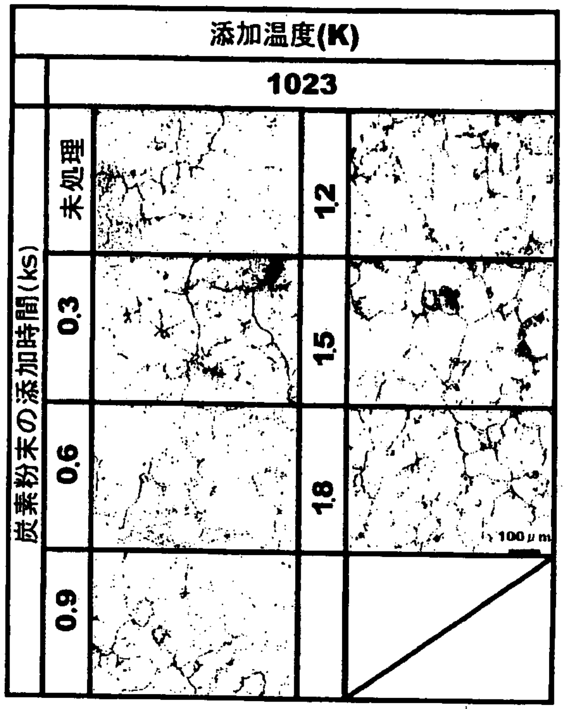

添加温度(K)
1073
Nb2O5添加量(%)
0.1
0.5
0.2
1.0
100μm

【図３】



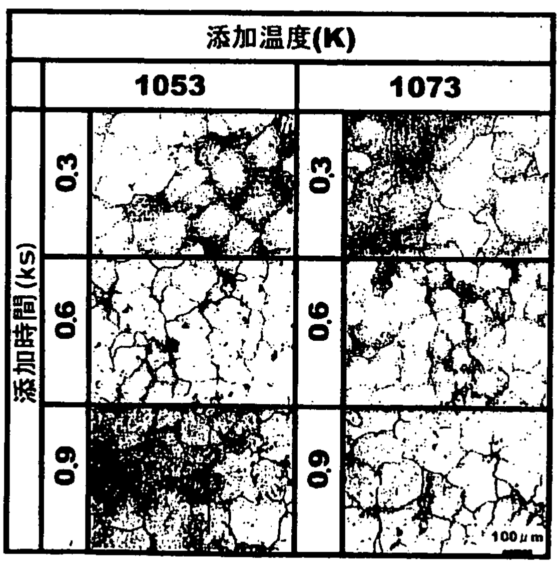

炭素粉末を添加した鋳造組織

【図４】




炭素粉末を添加した鋳造組織

【図５】




炭素粉末を添加した鋳造組織

【図７】

700g の合金を溶解炉で溶解

↓

溶湯に $Nb_2O_5$ をホスフォライザーで添加

↓

炉外にて大気放冷

↓

常温金型に 973K で注湯

↓

溶体化処理を 673K で 14.4ks 行なう

↓

試料の切断・研磨

↓

顕微鏡観察・組織撮影

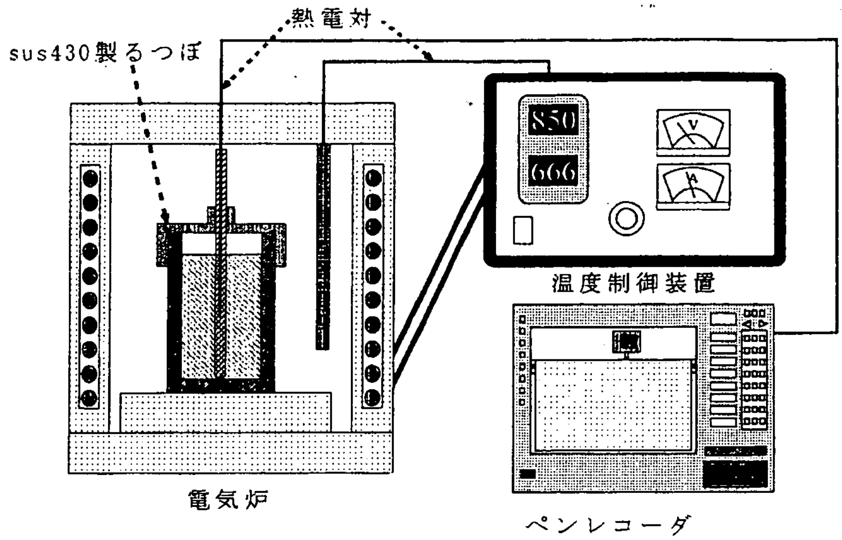
↓

結晶粒径の測定

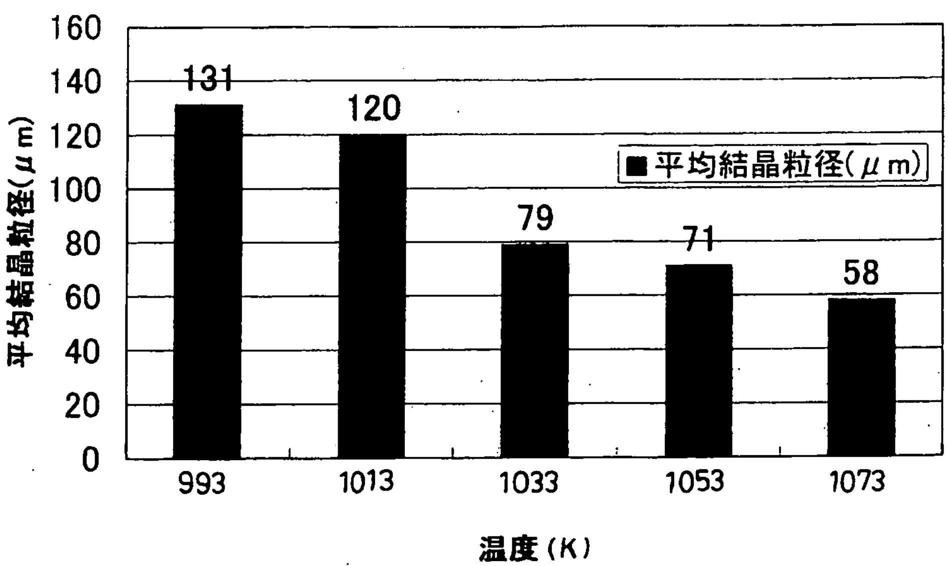
↓

SEM による分析

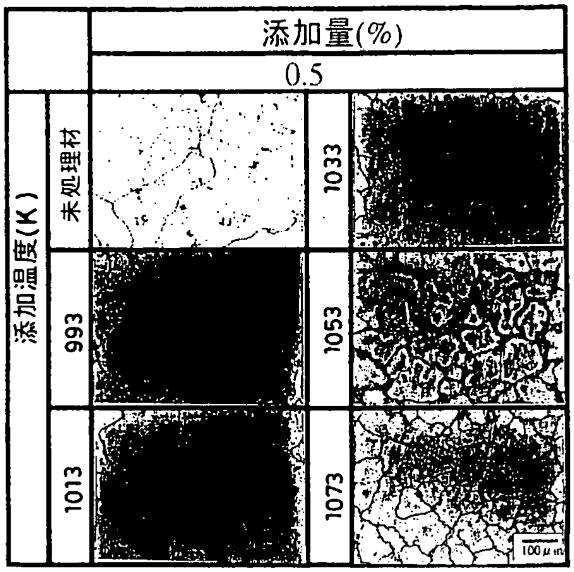
【図６】


熱電対
sus430製るつぼ
850
666
温度制御装置
電気炉
ペンレコーダ

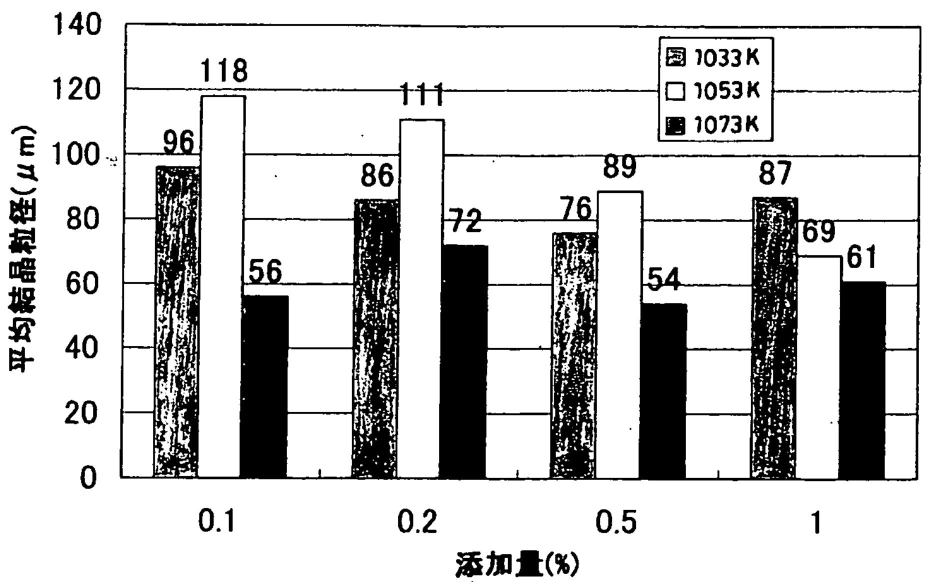
【図８】


160
140
120
100
80
60
40
20
0
平均結晶粒径(μm)
131
120
79
71
58
■平均結晶粒径(μm)
993
1013
1033
1053
1073
温度（K）

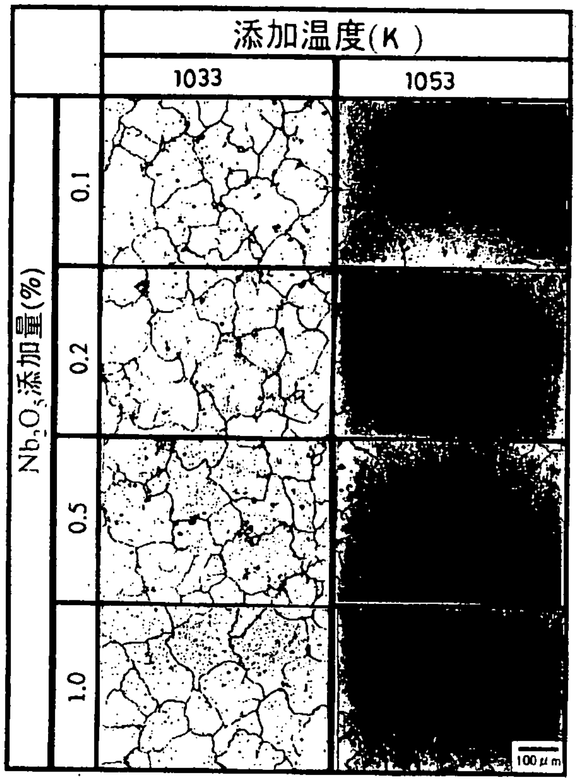
【図９】


添加量(%)
0.5
添加温度(K)
未処理材
993
1013
1033
1053
1073
100μm

【図１０】


140
120
100
80
60
40
20
0
平均結晶粒径(μm)
1033K
1053K
1073K
96
118
56
86
111
72
76
89
54
87
69
61
0.1
0.2
0.5
1
添加量(%)

【図１１】




フロントページの続き

(71)出願人　500104565
吉原　清隆
福島県福島市東中央２丁目15－２

(71)出願人　500104370
セイコーアイデアセンター株式会社
東京都新宿区四谷四丁目10番地　宿谷ビル

(72)発明者　茂木　徹一
千葉県船橋市二和東６－41－25－105

(72)発明者　宮崎　喜一
群馬県佐波郡玉村町上之手2272－７

(72)発明者　手塚　善智
東京都八王子市諏訪町83－７

(72)発明者　吉原　清隆
福島県福島市東中央２丁目15－２

(72)発明者　矢野　英治
千葉県習志野市鷺沼３－20－16

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-041331
(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl. C22C 1/02
B22D 1/00
B22D 21/04
// B22D 27/20
C22C 23/02

(21)Application number : 2001-230142
(22)Date of filing : 30.07.2001

(71)Applicant : MOGI TETSUICHI
MIYAZAKI KIICHI
TEZUKA YOSHITOMO
YOSHIHARA KIYOTAKA
SEIKOO IDEA CENTER KK

(72)Inventor : MOGI TETSUICHI
MIYAZAKI KIICHI
TEZUKA YOSHITOMO
YOSHIHARA KIYOTAKA
YANO EIJI

## (54) GRAIN REFINING METHOD FOR CAST ARTICLE OF MAGNESIUM ALLOY

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a grain refining method for the cast article of a magnesium alloy, which can improve the mechanical properties by refining crystal structures without generating dioxin.
SOLUTION: This method for refining the crystal grains in the cast structure comprises adding a pure carbon (C) powder, or niobium pentoxide 0(Nb2O5) or divanadium pentoxide (V2O5) together with the carbon (C) source, into a molten magnesium alloy containing aluminum (Al) and manganese (Mn).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

* NOTICES *



---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The grain-refining approach of the Magnesium alloy cast characterized by making crystal grain of cast structure detailed by adding pure carbon (C) powder in the Magnesium alloy melt containing aluminum (aluminum) and manganese (Mn).

[Claim 2] The grain-refining approach of the Magnesium alloy cast characterized by making crystal grain of cast structure detailed by adding 5 niobium oxide (Nb 2O5) or 5 oxidization 2 vanadium (V2O5) with the source of carbon (C) in the Magnesium alloy melt containing aluminum (aluminum) and manganese (Mn).

[Claim 3] It is the grain-refining approach of the Magnesium alloy cast according to claim 2 which the addition of the 5 niobium oxide (Nb 2O5) to the amount of melt or 5 oxidization 2 vanadium (V2O5) is 0.1 - 3%, and is characterized by addition temperature being 993-1073K.

---

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.**** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]
[0001]
[Field of the Invention] This invention relates to the grain-refining approach of a Magnesium alloy cast that a mechanical property is improvable, by making the crystalline structure detailed, without generating dioxin.
[0002]
[Description of the Prior Art] The approach which does not need addition of a detailed-ized agent, and the needing approach are learned as the grain-refining approach of of the Magnesium alloy containing aluminum (aluminum), for example, AZ system. After the former overheats alloy melt (molten metal) more than the melting point to about (1123-1173K) 150-250 degrees C and carries out extent maintenance for 5 to 15 minutes (0.3-0.9ks), it is an overheating approach which quenches to casting temperature, and it is said for the detailed-ized device in this approach to be heterogeneous nucleation with an aluminum-Mn-(Fe) compound. However, since this approach had high processing temperature, energy cost started, costs increased also to antioxidizing of a molten metal, and the maintenance check activity of a molten metal pan, and economical efficiency and safety reservation also had many problems. There is a carbon addition method which adds the compound which contains carbon (C) in a molten metal around 750 degrees C (1023K) in the latter, and it is said that the detailed-ized device in this approach is the heterogeneous nucleation by the aluminum carbide (aluminum4C3) to which C in a compound and aluminum in a molten metal reacted. However, although C2Cl6 was industrially added as a detailed-ized agent, since dioxin (2, 3, 7, 8-tetra-chloro dibenzo p-dioxin Cl 2 (C6H2)O2 (C6H2) Cl2) occurs, as for current, use is forbidden. Moreover, it is the approach of there being a secondary salt-ized iron method (Elfinal law) besides these, and adding around 760 degrees C (1053K), and carrying out maintenance of the ferric chloride (FeCl3) for 30 to 60 minutes (1.8-3.6ks), an aluminum-Mn-Fe compound serves as a heterogeneous nucleus, it is said that grain refining happens, and if Mn is not contained more than constant value, it is reported that it is not notably made detailed. However, since, as for this approach, corrosion resistance is spoiled by local battery operation of Fe and Mg, current is not performed.
[0003]
[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, the detailed-ized

processing by addition of a detailed-ized agent has low processing temperature compared with overheating processing, and has the advantage that it is processing suitable for the extensive dissolution. then, the detailed-ized agent which dioxin generates -- desire of the detailed-ized agent of the substitution replaced with C2Cl6 was carried out. Furthermore, since corrosion resistance is spoiled by Fe in detailed-izing by the aforementioned secondary salt-ized iron method, it aims at not spoiling corrosion resistance, changing the structure of an aluminum-Mn compound, making it act as nucleation matter of Mg, and attaining detailed-ization by adding other elements which replace this.
[0004]
It is means] in order to solve [technical problem. This invention is proposed in view of the above, and it is related with the grain-refining approach of the Magnesium alloy cast characterized by making crystal grain detailed by adding pure carbon (C) powder in the Magnesium alloy melt which contains aluminum (aluminum) and manganese (Mn) as the 1st invention.
[0005] Moreover, this invention also proposes the grain-refining approach of the Magnesium alloy cast characterized by making crystal grain detailed by adding 5 niobium oxide (Nb 2O5) or 5 oxidization 2 vanadium (V2O5) with the source of carbon (C) in the Magnesium alloy melt which contains aluminum (aluminum) and manganese (Mn) as the 2nd invention.
[0006]
[Embodiment of the Invention] Although especially the Magnesium alloy containing aluminum and Mn which are used for invention and invention of the 2nd of the 1st of said this invention is not limited about the presentation, in the following explanation, it contains aluminum during the presentation and AZ91 alloy used also for sand castings is used for it as an impurity, including Mn.
[0007] Moreover, although the graphite 5 micrometers or less accompanied by a super-high grade argon (Ar) gas carrier was used for the pure carbon powder used for said 1st invention in the example ( drawing 1 ) mentioned later, it is not limited to especially these. For example, helium (helium) gas is sufficient as carrier gas, and particle size is so good that it is small. Moreover, activated carbon (independent) may be used.
[0008] Moreover, although detailed-ization is attained like 1053K or more elevated temperatures for a short time, since the addition temperature of pure carbon powder has a possibility that a molten metal may ignite, about 1023K are desirable [ temperature ].
[0009] It is not necessary to use said pure carbon powder, and since it is premised on Nb 2O5 or concomitant use of V2O5, as a carbon source used for said 2nd invention, gases, such as carbonic acid (CO2) gas, are sufficient, solid-states, such as activated carbon, are sufficient, and the carbon source of a gestalt can be used suitably.
[0010] Moreover, powder is sufficient as Nb 2O5 used for said 2nd invention, or V2O5, and what was fabricated to massive (a tablet, pellet, etc.) is sufficient as them. When using activated carbon etc. as said carbon source, it mixes, and it may fabricate massive and you may add. 0.1 - 3% of the addition to these [ Nb 2O5 ] or the amount of molten metals (alloy melt) of V2O5 is desirable. The detailed-ized

effectiveness of crystal grain sufficient at less than 0.1% is accepted, and it is, and is **. That is, detailed-ized effectiveness with a carbonic acid ($CO_2$) gas independent or the more sufficient activated carbon independent is acquired. Moreover, in the addition exceeding 3%, the mechanical property of the casting object acquired since private seal ** and an impurity content increase the grain-refining effectiveness beyond it etc. falls. In addition, unsettled particle-size level was about about 140-200 micrometers, if-izing of this could be carried out. [ detailed ], the effectiveness of detailed-izing will be accepted, but since the crystalline structure of an alloy was so desirable that it was detailed, it aimed at 100 micrometers or less as conditioning for acquiring higher detailed-ized effectiveness. Moreover, it is found out by what this detailed-ization of 100 micrometers or less was accepted in that Mn compounds which spheroidized in crystal grain are scattered, and improvement in a mechanical property is expected from it.

[0011] Moreover, as for Nb 2O5 or the addition temperature of V2O5, 993-1073K are desirable, and it is 1033-1073K more preferably. The detailed-ized effectiveness of crystal grain has the relatively large one where addition temperature is higher, and the detailed-ized effectiveness of crystal grain sufficient at temperature lower than 993K is not accepted, the grain-refining effectiveness beyond it is not accepted at temperature higher than 1073K, but problems, such as increase of energy cost, are produced rather. It was found out that high, irrespective of (0.1%) Nb 2O5 or the addition of V2O5, i.e., minimum, detailed-ized effectiveness is acquired especially for addition temperature by 1073K.

[0012]

[Example] Example 1 [the approach of adding pure carbon powder]

1-1) Using the SUS430 stainless steel (Fe-18% Cr) of the Fe-Cr system which does not contain the production nickel of crucible, this plate was bent to the cylindrical shape and crucible was produced by gas welding. Three layer of little FeAl which performs immersion plating by the pure aluminum bath in order to raise high-temperature-oxidation-proof nature furthermore, and gets wet with Mg on a crucible front face by overheating diffusion after that were made to form. Moreover, the magnesium oxide of reagent chemicals was applied to all the casting instruments containing crucible, and mixing of the impurity in the case of the alloy dissolution was prevented.

[0013] 1-2) The AZ91E Magnesium alloy of commercial material was used for the test-method experiment. This presentation is shown in Table 1.

[Table 1]

ＡＺ９１Ｅマグネシウム合金の化学成分

(mass%)

| Al | Zn | Mn | Si | Cu | Ni | Fe | Mg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 9.01 | 0.82 | 0.22 | 0.01 | 0.001 | 0.0002 | 0.0017 | Bal |

The experimental device introduced into the carbon powder scattering unit the super-high grade Ar gas supplied from a super-high grade Ar (argon) chemical

cylinder, as shown in drawing 1 , and it performed it by the method which blows 5-micrometer carbon powder (graphite) into a molten metal. In addition, in the carbon powder scattering unit, 5-micrometer carbon powder is put into a tank pars basilaris ossis occipitalis, and 5-micrometer carbon powder which blew super-high grade Ar gas intermittently, and was dispersed in the tank was introduced in the molten metal through the 200-mesh wire gauze. In order to remove the impurity on the front face of an ingot, the nitric acid performed pickling, the 700g alloy was put into crucible, and it dissolved using the electric furnace.

Trial A; 0.6ks addition of the 5-micrometer carbon powder was carried out after the alloy dissolution at the addition temperature 973, 993, 1013, 1023, 1053, and 1073K. It cast by having produced the thing (unsettled material) unsettled for a comparison, and the thing of only Ar gas, and the diameter of average crystal grain of cast structure was measured with the optical microscope.

Trial B; in addition temperature 1023K, the addition time amount of 5-micrometer carbon powder was changed to 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5, and 1.8ks, and it measured similarly.

Trial C; at the addition temperature 1053 and 1073K, the addition time amount of 5-micrometer carbon powder was changed to 0.3, 0.6, and 0.9ks, and it measured similarly.

[0014] 1-3) The result of the test-result trial A; relation with the diameter of average crystal grain of addition temperature and cast structure in case the addition time amount of 5-micrometer carbon powder is 0.6ks(es) was shown in drawing 2 . Moreover, the cast structure by the optical microscope was shown in drawing 3 . The diameter of average crystal grain of unsettled material was about 138 micrometers, and when it was about addition temperature 1000K more than, detailed-ized effectiveness was accepted so that more clearly than drawing 2 . 1023K or more addition temperature and remarkable detailed-ized effectiveness were especially acquired at 1053K or more addition temperature further.

The result of Trial B; the cast structure by the optical microscope at the time of changing addition time amount in case the addition temperature of 5-micrometer carbon powder is 1023K was shown in drawing 4 . When it was 0.6 or more kses of addition time amount so that more clearly than drawing 4 , detailed-ized effectiveness was accepted, and remarkable detailed-ized effectiveness was acquired especially by 0.9 or more kses.

The result of Trial C; the cast structure by the optical microscope at the time of changing addition time amount in case the addition temperature of 5-micrometer carbon powder is 1053 and 1073K was shown in drawing 5 . Detailed-ized effectiveness sufficient also by addition time amount 0.3ks was accepted to be clear, and especially 0.6 or more kses were more desirable than drawing 5 .

[0015] Example 2 [the approach of adding a carbon source and Nb 2O5]

2-1) Crucible was produced like the production above 1-1 of crucible and phosphorizer. Moreover, with the same ingredient, the phosphorizer for adding the lid and Nb 2O5 for combustion prevention was also produced.

[0016] 2-2) It examined in the procedure shown in drawing 7 using the experimental device of drawing 6 using the same AZ91E Magnesium alloy as the

test-method above 1-2.
Trial D; in order that Nb 2O5 might investigate first the temperature which acts on detailed-ization effectively, it added by making an addition regularity (0.5mass%). Nb 2O5 used as the tablet at the addition temperature 993, 1013, 1033, 1055, and 1073K after the alloy dissolution -- phosphorizer -- the amount of molten metals -- receiving -- 0.5mass(es)% (it is hereafter described as %) -- it added, atmospheric-air radiationnal cooling was carried out after reaction termination and out of the furnace, and teeming was carried out to phi20mm and round bar metal mold (room temperature) with a height of 100mm in 973K. On the occasion of teeming, CO2+SF6 mixed gas was sprayed on a molten metal and mold, and while making CO2 into the carbon source, combustion of a molten metal was prevented. It cast by having produced the thing (unsettled material) unsettled for a comparison, and the diameter of average crystal grain of cast structure was measured with the optical microscope.
trial E; -- the Nb2O5 addition temperature (1033, 1053, and 1073K) the detailed-ized effectiveness of crystal grain was accepted to be in the above-mentioned experiment next -- 2ONb5 addition -- 0.1 and 0. -- it was made to change with 2, 0.5, and 1%, and cast like the above. Moreover, in order to make the eutectic produced by quenching for organization observation dissolve, solution treatment was performed in 673K and 14.4ks. In organization observation of the obtained sample, the diameter of average crystal grain was measured with microtomy using the optical microscope.
[0017] 2-3) The result of the test-result trial D; drawing 8 shows the relation of the addition temperature of Nb 2O5 exerted on the diameter of average crystal grain of cast structure. Moreover, the cast structure by the optical microscope was shown in drawing 9 . Although the diameter of average crystal grain of unsettled material is about 192 micrometers, and all were made detailed compared with this so that more clearly than drawing 8 , the diameter of average crystal grain was set to 100 micrometers or less especially in 1033, 1055, and 1073K, and remarkable detailed-ized effectiveness was accepted. That is, the inclination for the diameter of crystal grain to become fine was seen, the reduction reaction progressed, so that added Nb 2O5 was an elevated temperature, and high detailed-ized effectiveness was acquired as addition temperature became an elevated temperature.
The result of Trial E; drawing 10 shows change of the cast structure at the time of changing 2ONb5 addition especially about the addition temperature 1033, 1053, and 1073K as which high detailed-ized effectiveness was regarded, i.e., the relation of the 2ONb5 addition and addition temperature which are exerted on the diameter of average crystal grain of cast structure. Moreover, the cast structure by the optical microscope was shown in drawing 11 and drawing 12 . The inclination averaged and made detailed regardless of 2ONb5 addition in 1033 and 1073K was seen so that more clearly than drawing 10 , and balling-up of Mn compound was observed notably. A particle size (about 60 micrometers) very fine especially 1073K was obtained. However, about 1053K, the inclination for crystal grain to become fine with the increment in an addition was seen.
[0018] Although this invention was explained based on the example above, this

invention can be carried out even to how, unless it is not limited to said example and the configuration of a publication is changed into a claim.

[0019]

[Effect of the Invention] As explained above, the grain-refining approach of the Magnesium alloy cast of this invention can improve a mechanical property by making the crystalline structure detailed, without generating dioxin.

---

[Translation done.]

* NOTICES *



---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]
[Drawing 1] It is the mimetic diagram showing the experimental device used in the example 1.
[Drawing 2] It is the graph which shows the relation of the addition temperature of 5-micrometer carbon powder and the diameter of average crystal grain of cast structure in an example 1.
[Drawing 3] It is the copy of the optical microscope photograph in which the cast structure at the time of changing the addition temperature of 5-micrometer carbon powder in an example 1 is shown.
[Drawing 4] It is the copy of the optical microscope photograph in which the cast structure at the time of setting addition temperature of 5-micrometer carbon powder in an example 1 to 1023K, and changing addition time amount is shown.
[Drawing 5] It is the copy of the optical microscope photograph in which the cast structure at the time of setting addition temperature of 5-micrometer carbon powder in an example 1 to 1053 and 1073K, and changing addition time amount is shown.
[Drawing 6] It is the mimetic diagram showing the experimental device used in the example 2.
[Drawing 7] It is the flow which shows the experiment procedure of an example 2.
[Drawing 8] It is the graph which shows the relation of the addition temperature of Nb 2O5 exerted on the diameter of average crystal grain of cast structure in an example 2.
[Drawing 9] It is the copy of the optical microscope photograph in which the cast structure at the time of changing the addition temperature of Nb 2O5 in an example 2 is shown.
[Drawing 10] It is the graph which shows the effect of 2ONb5 addition and addition temperature which are exerted on the diameter of average crystal grain of cast structure in the addition temperature 1033, 1053, and 1073K of Nb 2O5 in an example 2.
[Drawing 11] It is the copy of the optical microscope photograph in which the cast structure at the time of setting addition temperature of Nb 2O5 in an example 2 to 1033 and 1053K, and changing an addition is shown.
[Drawing 12] It is the copy of the optical microscope photograph in which the cast structure at the time of setting addition temperature of Nb 2O5 in an example 2

to 1073K, and changing an addition is shown.

---

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

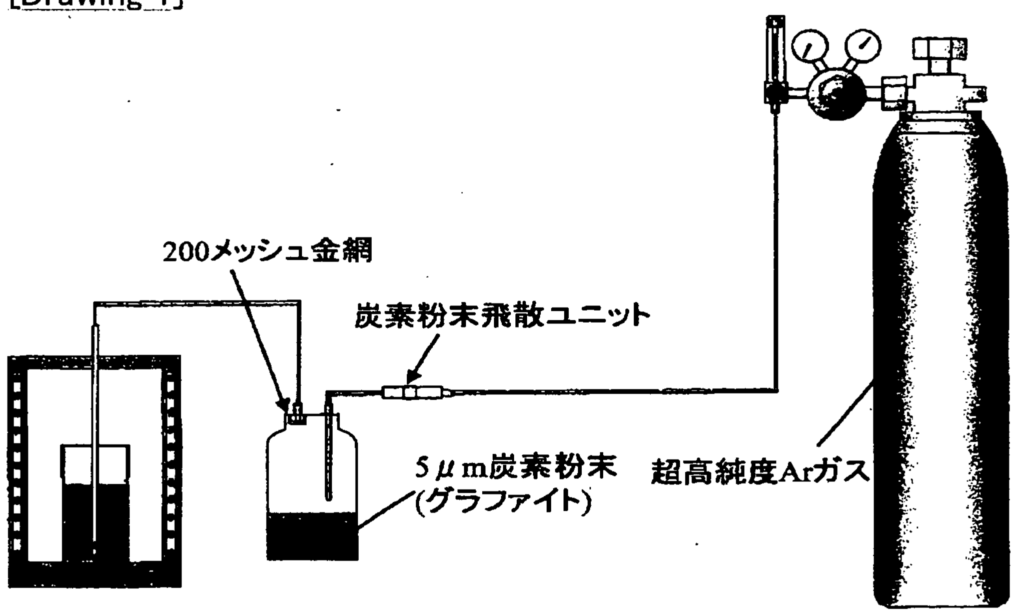
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.**** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

---

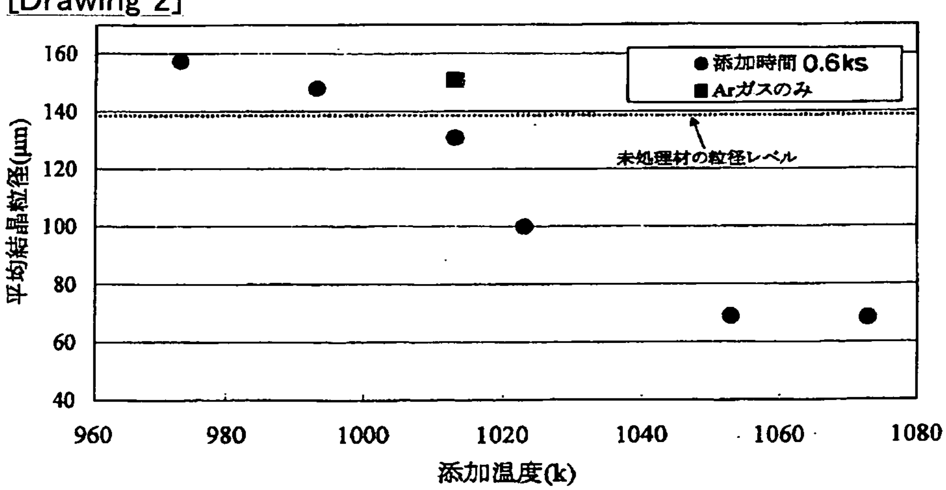
DRAWINGS

---

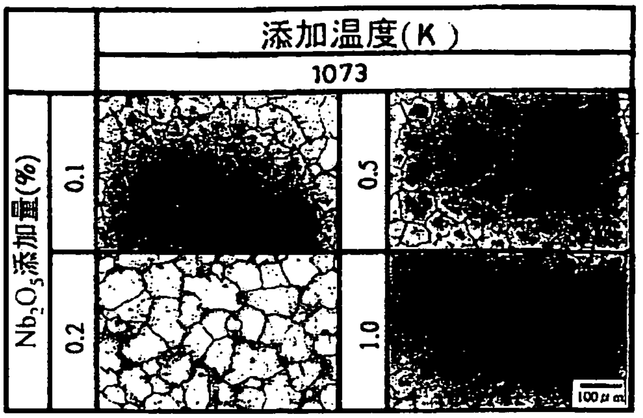
[Drawing 1]



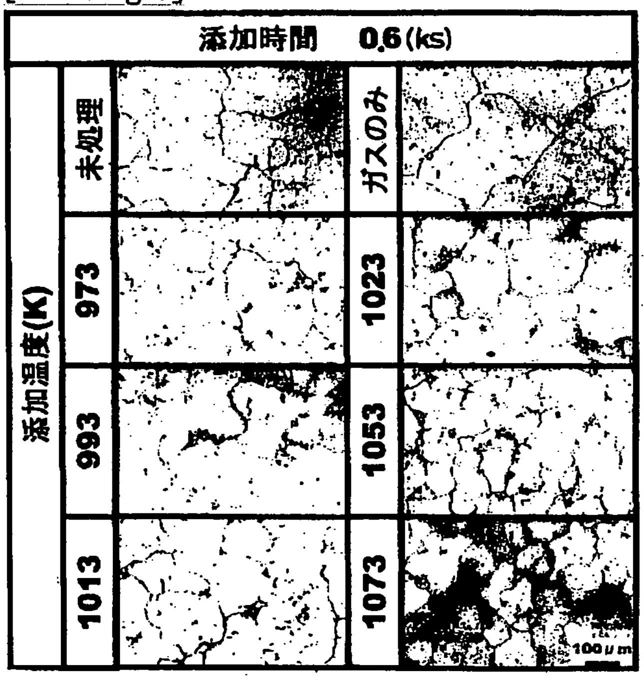

[Drawing 2]




[Drawing 12]

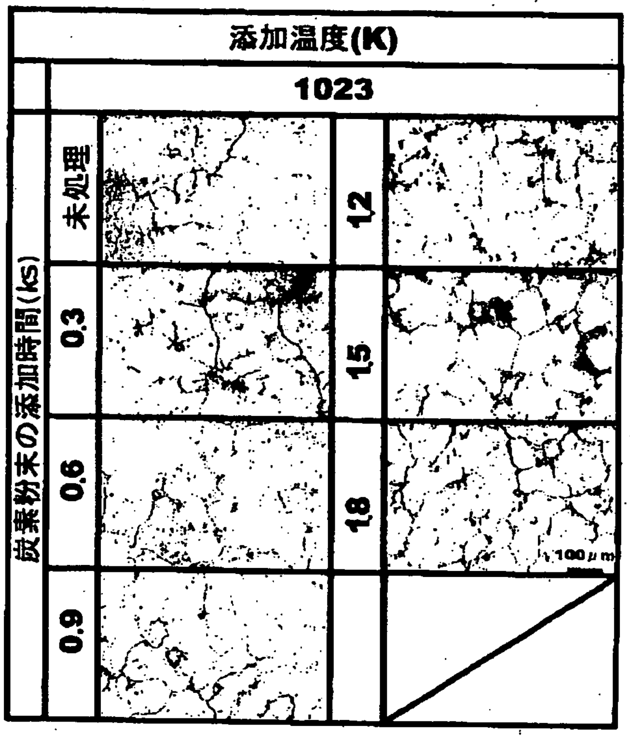



[Drawing 3]



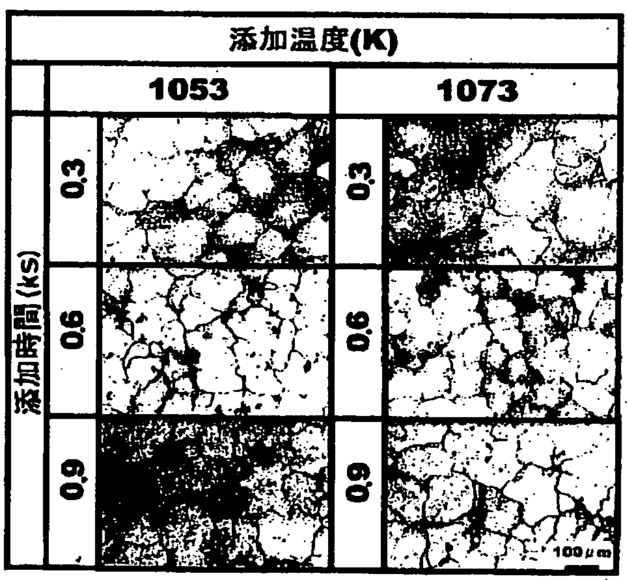
炭素粉末を添加した鋳造組織

[Drawing 4]




炭素粉末を添加した鋳造組織

[Drawing 5]




炭素粉末を添加した鋳造組織

[Drawing 7]

700g の合金を溶解炉で溶解

↓

溶湯に $Nb_2O_5$ をホスフォライザーで添加

↓

炉外にて大気放冷

↓

常温金型に 973K で注湯

↓

溶体化処理を 673K で 14.4ks 行なう

↓

試料の切断・研磨

↓

顕微鏡観察・組織撮影

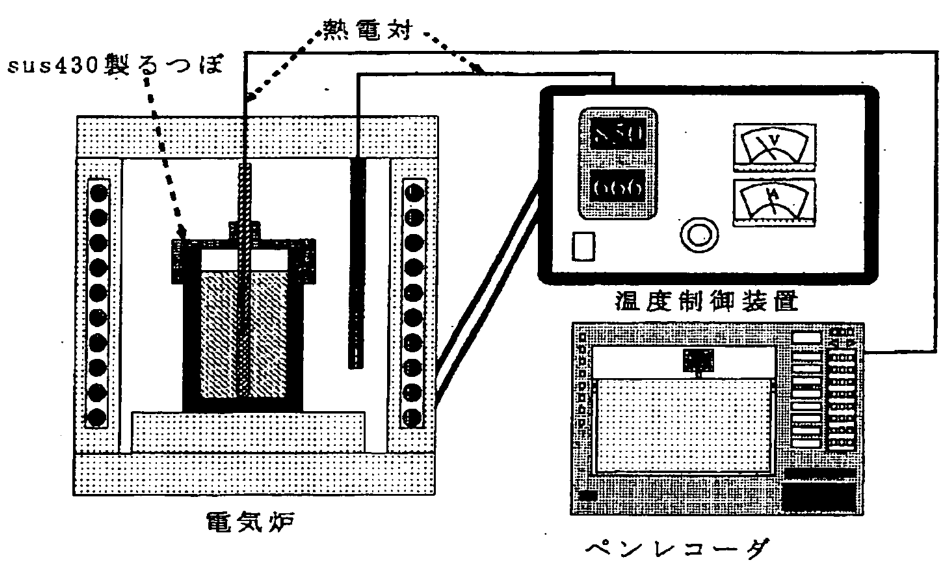
↓

結晶粒径の測定

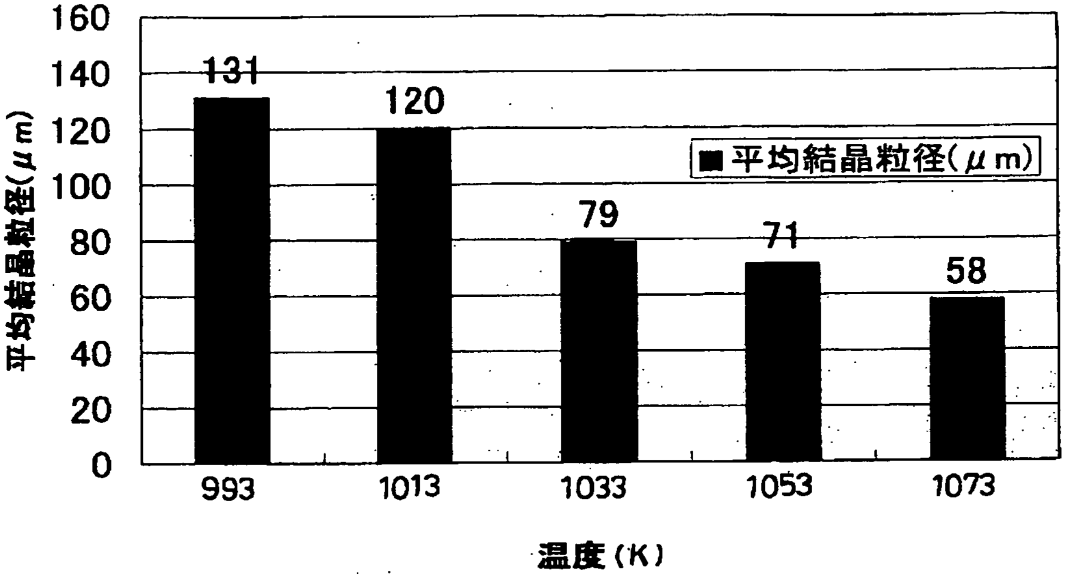
↓

SEM による分析

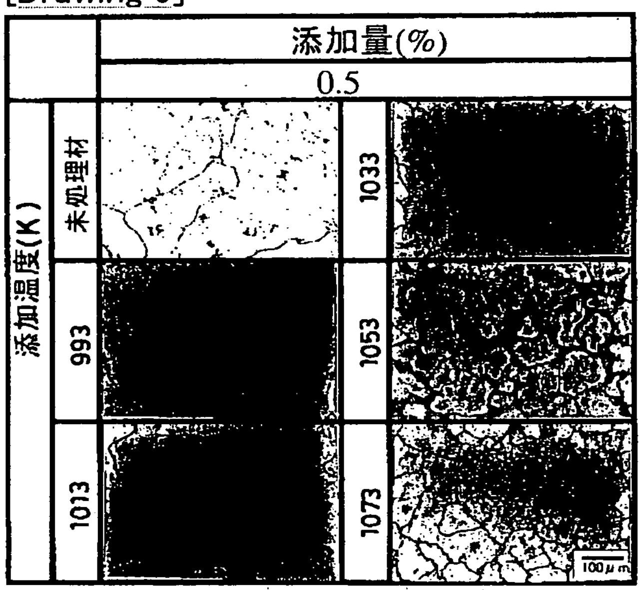
[Drawing 6]



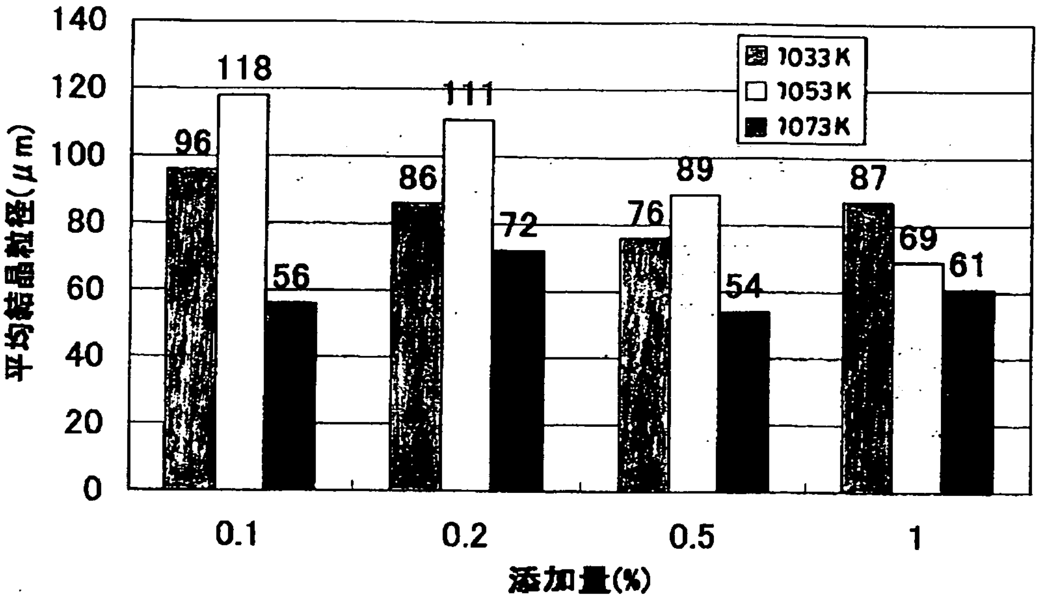

[Drawing 8]



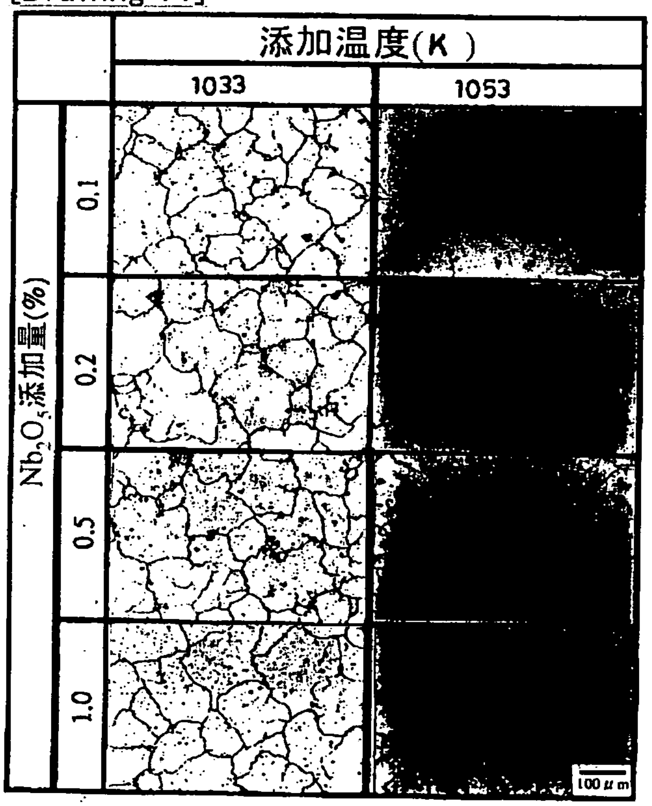

[Drawing 9]




[Drawing 10]




[Drawing 11]




[Translation done.]